

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-108424

⑪ Int.Cl. ⁴ C 08 G 65/30 // C 08 G 65/20	識別記号	府内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)6月13日
		8319-4J 8319-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 分子量分布のシャープなポリオキシテトラメチレングリコールを得る方法

⑮ 特 願 昭58-215111
 ⑯ 出 願 昭58(1983)11月17日

⑰ 発明者 青島 淳 富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発明者 外村 正一郎 富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発明者 佐藤 高雄 富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 講 告

1. 発明の名称

分子量分布のシャープなポリオキシテトラメチレングリコールを得る方法

2. 特許請求の範囲

ポリオキシテトラメチレングリコールとメタノール使用量の1.7倍重量以下またはエタノール使用量の3.0倍重量以下の水とをメタノール及び/またはエタノールの存在下に接触させ、水量に応じた高分子量体からの分子量分別沈澱を行ない、高分子量部分及び/または低分子量部分を除去することにより分子量分布のシャープなポリオキシテトラメチレングリコールを得る方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオキシテトラメチレングリコール（以下PTMGと略す）の低分子量部分、または高分子量部分、あるいはそれら両部分を除くことにより分子量分布のシャープなPTMGを得る方法に関するものである。

PTMGはスパンデックスやポリウレタンの主張

原料である有用なポリマーである。スパンデックスの原料としては数平均分子量が800～3000程度のものが用いられるが、工業的に入手可能なPTMGは一般に広い分子量分布を持つており、オリゴマーから数万にも達する高分子量体までが含まれている。一方、スパンデックス物性の上からは、この様な低分子量体及び高分子量体を含まない、分子量分布のシャープなPTMGを用いることが好ましいと云われている。

分子量分布のシャープなPTMGを得る方法としては、特開昭50-75697号公報には、PTMGを酸型陽イオン交換樹脂の存在下、約120～150℃の温度で、低分子量部分を解重合することにより分子量分布のシャープなPTMGを得る方法が示されている。しかしこの方法は、イオン交換樹脂の使用量が近い高温での反応を必要とし、しかも分子量分布のシャープなものを得るには原料PTMGの15%～40%を解重合してテトラヒドロフランとする必要があり、コスト的な問題がある。さらにこの方法では高分子量体を除くことは不可能

である。

一般に低分子量体と高分子量体とを共に除くとの可能な方法としては、ポリマーの良溶媒と貴溶媒を組合せた分別沈澱法が知られている。

しかし、PTMGの良溶媒と貴溶媒である水とを組合せた系ではエマルジョン化する問題があり今までに分別沈澱の可能な系は見出されていない。このエマルジョン化の問題を解決する方法として、米国特許第3478109号明細書には、PTMGをベンゼン、トルエン等の溶媒に溶かした後に、メタノール-水の混合溶媒を作成させてPTMGの低分子量体を抽出してよく方法が示されているが、この方法では、低分子量体しか除去しえないという欠点を有する。

本発明者はPTMGICに対する種々の良溶媒と水、ヘキサン、アセトニトリル等の貴溶媒とを用いた分別沈澱法について詳しく再検討した。

その結果、一般に分別沈澱法では、多量の貴溶媒を用いるほど沈澱量は多くなるが、PTMGICに対してメタノール-水又はエタノール-水を用いた

- 3 -

場合には驚くべきことに第1回にメタノール-水の例で示した様に、一定の水量の所で沈澱量は最大になりそれを超える水を加えるとエマルジョン化が激しくなり沈澱量は減少し、分子量による分別は行なえなくなり、それ以下の水量においてのみ分子量による分別が可能であることを見出し、この知見を基にして本発明を成すに至つた。

すなわち、本発明は、PTMGとメタノール使用量の1.7倍重量以下またはエタノール使用量の3.0倍重量以下水とをメタノール及び/またはエタノールの存在下に接触させ、水量に応じた高分子量体からの分子量分別沈澱を行ない、高分子量部分及び/または低分子量部分を除去することにより分子量分布のシャープなPTMGを得る方法である。

本発明法は具体的にはたとえば以下の(a)-(b)の方法により実施する。

(a) PTMGをメタノール、又はエタノールに溶かし、次いで水を白濁が生ずる量以上加えることにより、あるいは上記水濃度に調節したメタノール-水又はエタノール-水混合溶媒とPTMGを混合することにより、低分子量体のPTMGを除いた部分を固体あるいは液体で沈澱させて分離回収し、次いで脱溶媒することで、低分子量部分の除かれたPTMGを得る方法。

- 4 -

固体あるいは液体で沈澱させて分離回収し、脱溶媒することで低分子量部分及び高分子量部分の除かれたPTMGを得る方法。

本発明で使用するPTMGICは特に制約はないが、数平均分子量は分子量分布にもよるが、800~6000程度が好ましい。

PTMG使用量に対する溶媒使用量の重量比は0.5~2.0が好ましい。0.5未満では分子量による分別がうまく行なわれず、分子量分布はあまりシャープにはならない。2.0を越える溶媒を用いても効果に差はなく新たな利点は生じない。

PTMGのアルコール溶液に添加して白濁を生ずる水量はPTMGの分子量、PTMG濃度、温度等によって変化するが、数平均分子量1750、濃度20重量%、温度25°Cでの値は、メタノールを用いた場合はメタノール量の約0.35倍重量、エタノールを用いた場合はエタノール量の約0.75倍重量である。

原料PTMGから高分子量体を除く場合には、白濁量を若干上まわる量の水を加えて、沈澱した部

合することにより、高分子量体のPTMGを固体あるいは液体で沈澱させて二相に相分離して除去し、上相を脱溶媒することで高分子量部分の除かれたPTMGを得る方法。

(b) PTMGをメタノール又はエタノールに溶かし、次いで水をメタノール使用量の1.7倍重量以下又はエタノール使用量の3.0倍重量以下の範囲で加えることにより、あるいは上記重量比に調節したメタノール-水又はエタノール-水混合溶媒とPTMGを混合することにより、低分子量体のPTMGを除いた部分を固体あるいは液体で沈澱させて分離回収し、次いで脱溶媒することで、低分子量部分の除かれたPTMGを得る方法。

上記(a)の方法で二相に相分離させて下相を除いた後、上相溶媒に水をメタノール量の1.7倍重量以下又はエタノール量の3.0倍重量以下の範囲内で、更に加えることにより、あるいはメタノール又はエタノールを蒸留等で除き、水のアルコールに対する質量比を上記範囲まで高めることにより、低分子量PTMGのみを溶解させて残し、他の部分を

- 5 -

-222-

- 6 -

特開昭60-108424(3)

PTMGは固体として沈降するが、PTMGを多く回収したい場合には低温の方が好ましい。

水添加後、完全に相分離するまでには数時間～数十時間が必要であるが、遠心分離を行なうことで時間を短縮することが可能であり、得られる結果にも有意な差はない。実施形式は、攪拌装置、相分離槽、蒸留装置あるいは、攪拌装置、遠心分離機、蒸留装置等を用いたバッチ式、連続式のいずれも実施可能である。

本発明では分子量分布の尺度として(1)式で示される多分散度(d)を用いる。

$$d = \overline{M}_w / \overline{M}_n \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここで、 \overline{M}_w は数平均分子量、 \overline{M}_n は質量平均分子量であり、これらはゲルバーメイションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例 1

PTMG 1.0 kg ($\overline{M}_n = 1750$, $d = 1.9$) をメタノール 4.0 kg に溶かす。次に H_2O を 1.52 kg 添加して充分に攪拌した後、23°Cで3時間静置して相分離させ

- 8 -

せる。下相の高分子量部分を相分離して除く。上相に H_2O を 2.48 kg 加えて充分に攪拌した後、25°Cで20時間静置して相分離させ、下相のPTMG相を回収する。上相には低分子量部分が溶解している。分離した各相を脱溶媒した結果を表-1に示す。

表-1

	重量 (kg)	数平均分子量 \overline{M}_n	d
原料 PT MG	1.0	1750	1.9
高分子量部分	0.13	3200	1.3
低分子量部分	0.15	600	1.8
精製 PT MG	0.72	2000	1.3

実施例 2

PTMG 1.3 kg ($\overline{M}_n = 1500$, $d = 1.9$) をメタノール 3.1 kg に溶かす。次に H_2O を 3.4 kg 加えて充分に攪拌したのち、10°Cで30時間静置して相分離させる。低分子量部分の溶解した上相と、下相を分離して、それぞれ脱溶媒する。その結果を表-2に示す。

比較例 1

PTMG 1.3 kg ($\overline{M}_n = 1500$, $d = 1.9$) をメタノール 3.1 kg に溶かす。次に H_2O を 7.8 kg (H_2O /メタノール ≈ 2.52) 加えて充分に攪拌したのち、10°Cで30時間静置して相分離させる。上相は白濁している状態であるが、上相と下相を分離して、それぞれ脱溶媒する。結果を表-3に示す。上相に比較的高分子量部分が残つており、下相からのPTMG回収率も原料の約48%と低い。

表-3

	重量 (kg)	数平均分子量	d
原料 PT MG	1.3	1500	1.9
上相 PT MG	0.67	1300	2.0
下相 PT MG	0.63	1900	1.4

- 9 -

実施例 3

PTMG ($\bar{M}_n = 1750$, $d = 1.9$) 40 g を エタノール 160 g に溶かす。H₂O を 120 g 加えて充分に攪拌する。この液を 10 ℃で 20 分間遠心分離 (5000 RPM) を行ない、相分離させ、高分子量部分を含む下相を除く。上相に、H₂O を 420 g 加えて攪拌した後、同じく 10 ℃で 20 分間遠心分離 (5000 RPM) を行ない相分離させる。各相をそれぞれ脱脂して PTMG を回収した。その結果を表-4 に示す。

表-4

	重量(g)	数平均分子量	d
原料 PTMG	4.0	1750	1.9
高分子量部分	7.2	2800	1.6
低分子量部分	7.3	560	2.0
精製 PTMG	25.5	1800	1.4

実施例 4

PTMG ($\bar{M}_n = 1500$, $d = 1.9$) 100 g をメタノール 500 g に溶かす。H₂O を 195 g 加えて充分に

-11-

攪拌したのち、10 ℃で 3 時間静置して相分離させる。各相を脱脂して PTMG を回収する。下相より高分子量 PTMG が、上相から精製 PTMG が得られる。その結果を表-5 に示す。

表-5

	重量(g)	数平均分子量	d
原料 PTMG	100	1500	1.9
高分子量部分	18	3050	1.3
精製 PTMG	82	1350	1.6

図面の簡単な説明

第1図は数平均分子量 1500 の PTMG を 20 wt% の濃度で溶かした時の 25 ℃、24 時間静置後の PTMG の沈降率 (沈降した PTMG / 仕込 PTMG × 100) と水濃度との関係を示す図である。

特許出願人 塗化成工業株式会社

-12-

第1図

